


**RESIN SOLUTION****Publication number:** JP56125446 (A)**Publication date:** 1981-10-01**Inventor(s):** KOBAYASHI KOUICHI; MATSUSHIRO KEIZOU; HATSUTORI MITSUHIRO**Applicant(s):** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND**Classification:**

**- international:** C08F8/00; C08F8/14; C08F8/28; C08F8/30; C08F8/32;  
C08K5/07; C08K5/17; C08L29/00; C08L29/04; C09D129/04;  
C09J129/04; C08F8/00; C08K5/00; C08L29/00; C09D129/00;  
C09J129/00; (IPC1-7): C08F8/00; C08K5/07; C08L29/04;  
C09D3/74; C09J3/14

**- European:****Application number:** JP19800028618 19800306**Priority number(s):** JP19800028618 19800306**Also published as:** JP63020264 (B) JP1484873 (C)**Abstract of JP 56125446 (A)**

**PURPOSE:** To stabilize a resin soln. produced with time and to improve water resistance of a film, by blending a crosslinking agent and a beta-diketone with an acetoacetic ester group-contg. PVA resin soln. **CONSTITUTION:** Appropriate amounts of a crosslinking agent and a beta-diketone are blended with a soln. of an acetoacetic ester group-contg. PVA resin resulting from the reaction of a PVA resin with a diketene, acetoacetic acid or an acetoacetic ester. The resulting resin soln. is stable, exhibits little change in viscosity with time and produces a film having excellent water resistance when a solvent is removed by air drying or forced drying. Thus, this resin soln. is suitable for use in plywood, exterior coating vehicle, etc. for which water resistance is required.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—125446

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和56年(1981)10月1日
C 08 L 29/04		7823—4 J	
C 08 F 8/00		6946—4 J	発明の数 1
C 08 K 5/07	C A M	6911—4 J	審査請求 未請求
// C 09 D 3/74		7455—4 J	
C 09 J 3/14		7016—4 J	

(全 3 頁)

⑮ 樹脂溶液

⑯ 特 願 昭55—28618

⑰ 出 願 昭55(1980)3月6日

⑱ 発 明 者 小林孝一  
茨木市新郡山2丁目15番306号

⑲ 発 明 者 松代敬三  
芦屋市山芦屋町65—8

⑳ 発 明 者 服部光弘  
宝塚市中山荘園1—7

㉑ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社  
大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1 発明の名称

樹脂溶液

2 特許請求の範囲

アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂、架橋剤及びβ-ジケトン類を含む樹脂溶液。

3 発明の詳細な説明

本発明は安定性に優れたアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂(以後AA化PVA系樹脂と略記する)溶液に関する。

水溶性樹脂は耐水性のないものが殆んどであるが、目的、用途によっては耐水性が要求され、そのため種々の架橋性成分の導入、架橋剤の添加、などの耐水化手段、方法が採用されている。例えばポリビニルアルコールは接着剤、塗料、フィルム、など広汎な用途を有し、有用なものであるが耐水性に乏しく、その解決方法のひとつとしてア

セト酢酸エステル基を導入し、これにホルムアルデヒド、尿素又はメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、などの架橋剤を加えて耐水化がはかられている。

しかしながらこのAA化PVA系樹脂溶液に架橋剤を加えたものは、耐水性に優れた被膜を形成するという長所を有する反面、経時的に粘度が増大するため使用に不便であるとか、長期間保存するとゲル化して使用出来なくなるといったような安定性に関する大きな欠点を有している。

しかして本発明者らはかかる欠点を解決すべく鋭意検討を加えた結果、AA化PVA系樹脂溶液に架橋剤が配合されたものでも、さらにβ-ジケトン類を配合するとその樹脂溶液は経時的に安定であり、かつこれから得られた被膜は優れた耐水性を保持するという驚くべき効果を見出し、本発明を完成するにいたった。

本発明におけるAA化PVA系樹脂とは、PVA系樹脂にジケトン、アセト酢酸、アセト酢酸エステル、などを反応させて得られるものである。ジ

ケテンによってAA化する場合、酢酸中にPVA系樹脂を分散させ、これにジケテンを添加する、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、などの溶媒にPVA系樹脂を予め溶解させておき、これにジケテンを添加する、などの公知の方法、さらにPVA系樹脂にジケテンを直接々触させて反応する方法がある。

AA化PVA系樹脂に用いるPVA系樹脂は、ポリ酢酸ビニルをケン化して得られたPVA(重合度200~3000、ケン化度30~100モル%)、その誘導体、さらに酢酸ビニルと共重合性を有する単量体との共重合体ケン化物である。

該単量体としては、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、などの不飽和カルボン酸及びそのエステル類、エチレン、プロピレン、などの $\alpha$ -オレフィン、(メタ)アリルスルホン酸(ソーダ)、スルホン酸ソーダ(モノアルキルマレート)、ジスルホン酸ソーダアルキルマレート、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキルスルホン酸

ホルムアルデヒド樹脂なかでもアルキル化メチロールメラミンが好ましく、さらにナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、などのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩及びその酸化物があげられるが、なかでもジアルデヒド類、特にグリオキザールが好ましい。

これら架橋剤の配合量はAA化PVA系樹脂のAA化度との対応によって定まるので、耐水性との関係をも考慮してAA化度を基準として適宜適量を用いる。架橋剤がジアルデヒド類の場合は、AA化PVA系樹脂100重量部に対してジアルデヒド類を0.1~100重量部の範囲が適当である。

本発明における $\beta$ -ジケトン類としてはアセト酢酸エステル、アセチルアセトン、マロン酸、マロン酸エステル、などがあげられるが好ましくはアセチルアセトンであり、これらは単独又は2種以上併用される。これら $\beta$ -ジケトン類の配合量は特に制限はなく、AA化PVAのAA化度、架橋剤の種類、量を考慮して適宜適量を用いる。

アルカリ塩、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン誘導体、などがあげられこれら一種又は二種以上併用される。

前記のようにして得られたAA化PVA系樹脂のうち本発明において用いるものは、アセト酢酸エステル基含量(以後AA化度と略記する)が0.1モル%以上であれば特に制限はなく、0.1モル%未満では樹脂の耐水性が不十分で不適当である。しかし樹脂水溶液として用いる場合には、AA化度0.1~40モル%の範囲のものが適当である。

本発明における架橋剤としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、などのモノアルデヒド類、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルアルデヒド、などのジアルデヒド類、なかでもグリオキザールが好ましくアルキル化メチロール尿素、アルキル化メチロールメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの縮合物、などのアミノ-ホ

本発明の樹脂溶液は粘度の経時変化が少なく且つ安定であるから、可使時間の制限はなく、これを接着剤、塗料、などとして使用して樹脂溶液の溶媒が乾燥(自然乾燥、強制乾燥何れでもよい)除去されるにつれて樹脂は耐水化される。該溶液を用いてキャストングによってフィルムを製造する場合は、樹脂溶液の溶媒が乾燥除去(好ましくは加熱乾燥によって $\beta$ -ジケトン類を除去する)されるにつれて形成されたフィルムは耐水化され、耐水性の優れたフィルムが即座に得られる。

接着剤、バインダー、塗料用ビヒクル、フィルム、シートなど従来水溶性樹脂が使用されていた用途において、本発明の樹脂溶液が使用出来ることは言うに及ばず、さらに高度の耐水性が要求される合板用、外装塗料ビヒクル、耐水ダルポール接着剤、などの用途分野において一層好適なものである。

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。尚例中「部」、「%」とあるのはことわりのない限り重量基準である。

## 実施例 1

重合度 1700、ケン化度 88 モル % のポリビニルアルコールを用いて得られた AA 化度 6 モル % の AA 化 PVA 200 部、水 160 部、及び 40 % 濃度のグリオキザール 25 部を添加し樹脂溶液を調製した。これにさらにアセチルアセトン 180 部を加え、30℃での粘度の経時変化を測定したところ、アセチルアセトン添加直後の粘度は 270 cps、3 日後の粘度は 630 cps、それ以降は粘度変化は認められなかった。一週間経過後この溶液を用いて流延し、厚さ 100 μ のフィルムを作り 105℃で 1 時間乾燥した。このフィルムは 80℃の熱水中に 1 時間浸漬しても溶解しなかった。

## 実施例 2

実施例 1 で用いた AA 化 PVA 200 部、水 1620 部、及びメチルメチロールメラミン（住友化学製 M-30W 濃度 75 %）50 部を添加し樹脂溶液を調製した。これにさらにアセチルアセトン 180 部を加え、40℃での粘度の経時変化

を測定したところ、アセチルアセトン添加直後の粘度は 1470 cps であったが 1 日後、3 日後、5 日後の粘度は 610、620、640 cps と変化が少なかった。一週間経過後この溶液を用いて流延し、100 μ のフィルムを作り 105℃で 1 時間乾燥した。このフィルムは 80℃の熱水中に 1 時間浸漬しても溶解しなかった。

## 対照例 1

実施例 1 における AA 化 PVA とグリオキザールと水からなる樹脂水溶液（アセチルアセトンが添加されていないもの）は、調製直後の粘度は 300 cps であったが、3 時間後にはゲル化してしまった。

## 対照例 2

実施例 2 における AA 化 PVA とメチロールメラミンと水からなる樹脂水溶液（アセチルアセトンが添加されていないもの）は調製直後の粘度は 1540 cps であったが、1 日後には完全にゲル化した。

特許出願人

日本合成化学工業株式会社